

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **61-142541**

(43)Date of publication of application : **30.06.1986**

---

(51)Int.Cl.

**G11B 7/24**  
**B41M 5/26**

---

(21)Application number : **59-264130**

(71)Applicant : **KURARAY CO LTD**  
**MURAYAMA YOICHI**

(22)Date of filing : **13.12.1984**

(72)Inventor : **SAITO KOICHI**  
**KOBAYASHI HIDEKI**  
**MURAYAMA YOICHI**

---

### **(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM CONSISTING OF CHALCOGENIDE OXIDE**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide extremely high adhesiveness by the formation of a tellurium or tellurium oxide layer of which the film compsn. is changed in the thickness direction as a result of the activation of the tellurium particles evaporated in a vacuum vessel in the process of passing through the inside of oxygen or gaseous plasma mixture and the oxidation of part thereof and deposition thereof on a substrate.

**CONSTITUTION:** The inside of the vacuum vessel 3 is first filled with gaseous oxygeninsert gas or the gaseous mixture composed thereof. A voltage is impressed to a high-frequency excitation coil 4 to excite the gas and to form plasma. Electricity is then conducted to a heating port 2 to heatmelt and evaporate the metallic tellurium 1. The evaporating particles of the tellurium passed through the inside of the plasma are partly oxidized by the impact of oxygen ions and radicals and are deposited together with the evaporating particles failing to be oxidized on the substrate surface. The compsn. (value X) of the tellurium oxide is controllable freely between 0 and 2 by changing the magnitude of the electric power to be impressed to the spiral coil-type high-frequency excitation coil 4the partial pressure Po of the gaseous oxygen and/or the evaporation rate of the metallic tellurium.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-142541

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月30日

G 11 B 7/24  
B 41 M 5/26

A-8421-5D  
7447-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 カルコゲナイド系酸化物からなる光記録媒体

⑯ 特 願 昭59-264130

⑰ 出 願 昭59(1984)12月13日

⑱ 発 明 者	齊 藤 晃 一	倉敷市酒津青江山2045番地の1	株式会社クラレ内
⑲ 発 明 者	小 林 秀 樹	倉敷市酒津青江山2045番地の1	株式会社クラレ内
⑳ 発 明 者	村 山 洋 一	東京都新宿区下落合3-17-44	ドムス目白304
㉑ 出 願 人	株式会社クラレ	倉敷市酒津1621番地	
㉒ 出 願 人	村 山 洋 一	東京都新宿区下落合3-17-44	ドムス目白304
㉓ 代 理 人	弁理士 本 多 堅		

明 細 書

1. 発明の名称

カルコゲナイド系酸化物からなる光記録媒体

2. 特許請求の範囲

基板上に、高周波電力によつてプラズマ化された不活性ガス、酸素ガス又はそれらの混合ガスを通過する金属テルル蒸気からテルル又はテルル酸化物( $\text{TeO}_x$ )層を形成し、厚さ方向に層中の酸素成分の割合Xが0から2まで連続的に又は段階的に変化するように成膜してなる光記録媒体

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は光記録媒体、特に光による記録および消去可能なカルコゲナイド系酸化物からなる光記録媒体に関するものであり、長期間にわたつて光記録特性が保持される安定性に優れた光記録媒体に関する。

〔従来の技術〕

光記録媒体には、レーザー光の熱エネルギーによつて小孔あるいは泡を形成する方式のもの及び

膜の光学的特性を変化する方式のものとが知られている。前者は記録の際に、記録膜層に凹凸の形状変化を生ずるため、記録膜や基板が経時的に変質、腐蝕を受けやすく、通常二枚の記録媒体をエアサンドイッチ構造にして使用されていた。しかし後者はこの必要はなく、単に二枚の記録媒体を接層させて使用できるため製造工程が大巾に簡略できる利点があつた。後者に使用される材料のうち、感度の高いもの、即ち一定の入射光強度に対して光学的特性の変化の大きい材料としてカルコゲナイド系酸化物、特にテルル酸化物 $\text{TeO}_x$ が知られており、Xは $0 < X < 2.0$ のものが用いられる。

テルル酸化物薄膜の製造法としては、 $\text{TeO}_2$ の粉末をWまたはMoのボート型ヒーターにのせ、ヒーターを通電加熱して $\text{TeO}_2$ を一部還元しながら真空蒸着する方法、 $\text{TeO}_2$ 粉末と各種の還元金属の混合物を石英るつぼに入れ、これを真空中で加熱蒸着する方法、 $\text{TeO}_2$ と金属Teとをそれぞれに別の蒸発源として用い、同時に蒸着する方法等が知られている。



## 特開昭61-142541(2)

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、これらの方法のうち、前の2者は簡便な方法ではあるが、蒸着中にボートあるいは還元金属の還元力に変化するため、蒸着された膜の膜厚方向の組成の不規則な変化が生じ易いという欠点がある。

2つの蒸着源を用いる方法は組成が膜厚方向で変化せず、均一な膜を得ることができる。この方法によつて製作された $\text{TeO}_x$ の $X$ が1未満の膜は、黒化開始温度が低く、また感度が高いという利点を有する。しかるに該膜は黒化開始温度以下の比較的高温度下に放置された場合、及び高湿度下に放置された場合の透過率の低下が著しい。このため、主として膜の安定性の点から、感度は劣るものの $X$ が1以上の範囲の $\text{TeO}_x$ が一般的に使用されている。

又、基板材料としてアクリル板、ポリカーボネート板等のプラスチック材料を用いる場合、これらは気体透過率が比較的大きいため、経時的に水蒸気や酸素等が侵入し、カルコゲナイド系低酸

化物を酸化し感度を低下させるという問題があった。

このような、カルコゲナイド系記録媒体の長期にわたる安定性向上に関してはすでに多くの技術が開示されており、例えば耐蝕性の良い金属中に分散させるもの(特開昭58-164037)、有機物質でコーティングするもの(特開昭56-21892、特開昭58-125248、特開昭58-203643)、無機物質でコーティングするもの(特開昭58-199449)、表面を強制的に酸化するもの(特開昭56-3442、特開昭58-94144、特開昭58-189850、特開昭59-2245)等を例示することができるが、操作が複雑になつたり、かならずしも効果が十分ではない場合が多かつた。

本発明は長期にわたる安定性が向上した光記録媒体を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

かかる本発明の目的は基板上に高周波電力によつてプラズマ化された不活性ガス及び/又は酸素ガスを通過する金属テルル蒸気からテルル又はテ

ルル酸化物( $\text{TeO}_x$ )を形成し、厚さ方向に層中の酸素成分の割合 $X$ が0から2まで変化するように成膜してなる光記録媒体によつて達成された。

以下図面を参照して詳細に説明する。

この発明においては、不活性ガス又は酸素ガスと不活性ガスの混合ガス雰囲気中で金属テルルがイオンブレーティング法によつて基板上に蒸着される。

すなわち、第2図にその概念図を示すように、製造装置は真空槽3内に設けられた金属テルル1をのせた加熱ボート2、これに対向して基板7を保持する基板保持具8及びこの間に配設された高周波励起コイル4からなる。

製造に際して真空槽3内はまず酸素ガス、不活性ガス又はそれらの混合ガス(以下これらを総称して単にガスということがある)で充填される。この際、安定なテルル又はテルル低酸化物膜を得るためには真空槽内をまず $10^{-5}$  Torr程度以上の高真空とした後、高純度酸素ガス、不活性ガス又はそれらの混合ガスを導入し、槽内の真空度を $1 \times$

$10^{-4}$  ないし  $9 \times 10^{-3}$  Torr、好ましくは  $2 \times 10^{-4}$  ないし  $5 \times 10^{-3}$  Torr に保つのがよい。なお、不活性ガスとしてアルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガス等を例示することが可能である。

この状態でスパイラルコイル状の高周波励起コイル4に50～500ワットの電圧を印加し、高周波電界をつくり、ガスを励起してプラズマを生成させる。生成されるプラズマは、コイル形状、大きさ、電界の強さ及び真空度によつて制御されるが、その制御は容易であり、高精度の制御が可能である。

プラズマ生成後、加熱ボート2に通電し、金属テルル1を加熱・融解して蒸発させる。加熱温度及び真空槽3内の圧力によつてテルルの蒸気圧が定まり、さらにボート開口部面積によつてテルルの蒸発量が規定される。そして、プラズマ内を通過したテルルの蒸発粒子は、第2図中に模式的に示したように、プラズマ内の酸素イオンやラジカルの衝撃によりその一部が酸化され、酸化されなかつた蒸発粒子と共に基板面上に沈着する。第2



図中5、5'は酸化したテルルの蒸発粒子を、6、6'は酸化されなかつた蒸発粒子を示す。ここで基板としてはガラス又はアクリル板、ポリカーボネート板をはじめとする各種プラスチックを使用することができる。

テルル酸化物の組成(Xの値)はスパイラルコイル状の高周波励起コイル4に印加する電力の大きさ、酸素ガスの分圧 $P_O$ 及び/又は金属テルルの蒸発速度を変化させることにより0から2の間で自由に制御できる。例えば、ガス分圧 $P_O$ を大きくしたり、印加電力を大きくしたり、金属テルルの蒸発速度を小さくすることによつてXを大きくすることができる。本発明の一例ではまず高周波電力、ガス分圧及び/又は金属テルルの蒸発速度を選択してテルルまたはテルル低酸化物( $TeO_x$ 、ここでXは1未満)層を形成し、次いで直ちに同一蒸着装置、同一蒸発源を用いて高周波電力、ガス分圧、金属テルルの蒸発速度の少なくともいずれかひとつ以上の条件(以下成膜条件という)を連続的に又は段階的に変えることによつて膜中の酸

とができる。該記録媒体は、高感度のテルル又はテルル低酸化物層が安定なテルル低酸化物( $1 < X \leq 2$ )層で保護されるので高感度且つ安定性の優れるという利点がある。

本発明の記録媒体は上記方法に従えば連続して成膜できるので製造が簡易で且つ安価であるという利点を有する。

本発明では必要に応じて、透明性の良い高分子膜、無機質膜等を任意の位置に設けて、さらに安定性を向上させることも可能である。また本発明では、必要に応じてテルル酸化物層及び/又はテルル層には上記の効果を損わない範囲で他の物質、例えば増感剤や安定剤を含有せしめることができる。

#### [実施例]

次に実施例をもつて本発明を詳細に説明する。  
実施例1

第1図に示した装置により、初期圧力Pが $1 \times 10^{-5}$  Torrとなるまで排気し、アルゴンガスを $4 \times 10^{-4}$  Torrまで導入する。これに周波数13.56 MHz、

#### 特開昭61-142541(3)

素成分の割合(Xの値)を増していき、最表面でXが1以上、好ましくは2( $TeO_2$ )になるように成膜することにより、基板面から厚さ方向にXが0から2まで変化した光記録媒体を得ることができる(第1図)。該記録媒体は耐蝕性のある層を表面に形成し感度の高い層を基板に近いところに形成しうるため、光記録膜自体の厚さが薄くできるという利点がある。また本発明の他の例では、まず高周波電力、ガス分圧及び/又は金属テルルの蒸発速度を選択して $TeO_x$ 層を形成し、次いで直ちに同一蒸着装置、同一蒸発源を用いて前記成膜条件の少なくともひとつ以上の条件を連続的に又は段階的に変えることによつて、膜中の酸素成分の割合(Xの値)を1未満、好ましくは0.1以下に減少させていき、記録に十分な厚さの記録層を形成する。次いで成膜条件の少なくともひとつ以上の条件を連続的に又は段階的に変えることによりXの値を増していき、最表面で $TeO_2$ になるように成膜することにより、基板面から表層に向つてXの値が減少し、次いで増大した光記録媒体を得る

100ワットの高周波電力を印加してプラズマを発生させる。そして純度99.99%の金属テルルを450~550℃に保つて融解、蒸発させ、約 $4 \text{ Å/sec}$ の蒸着速度でガラス製基板及びPMMA製基板上に沈着させた。このとき形成された薄膜の厚さは $0.05 \text{ μm}$ 、膜組成はオーグエ電子分光法により $X=0$ 、つまりTe膜が形成されていた。次に導入するガスを高純度酸素ガスに変えて、真空度を $4 \times 10^{-4}$  Torrとして高周波電力を徐々に増加しながら金属テルルを融解、蒸発して成膜し、高周波電力が400ワットに達するまで続けた。最表面の膜組成は $X=2.0$ 、つまり $TeO_2$ 膜が形成されていた。さらに膜内部の組成は、基板面に近いところでの $X=0$ の組成から最表面層における $X=2.0$ の組成まで、連続的に変化しているのが確認された。又、対比のために金属テルルと二酸化テルルを別々の蒸発源とする装置を用いて、まず金属テルルの蒸発源のみ加熱しテルルを熔融蒸発させて基板上にテルル層を形成した。次に二酸化テルルの蒸発源のみ加熱し酸テルル層の上に二酸化テルル層を



## 特開昭61-142541(4)

形成し、基板/Te/TeO<sub>2</sub>からなる記録媒体を得た(これを比較例A)とする。

これら二種類の記録媒体に対して波長830nmの半導体レーザーで記録と再生を行なつたところ良好な記録、再生特性を示した。次に温度40℃、相対湿度90%の恒温恒湿槽に入れ、30日経過後では、比較例Aでは正常な記録を行なうのに増大したレーザー出力を要し、明らかに特性の劣化を示した。しかし本発明に基づく実施例では成膜直後と何ら変化はなく、安定性向上に有効であることを示している。

又、膜面に鋭い刃物で1mm方眼の刻み目を100個つけて、これにセロテープを貼り付けて90°引き起こす剝離試験の結果では、実施例では膜面と基板面の剝離は全くなく、実用上十分な強さの膜が得られたが、比較例Aでは完全に剝離してしまい、単なる真空蒸着法では強固な膜は形成しえないことを示している。

## 実施例2

第1図に示した装置により、初期圧力Pが1×

ーザで記録を行なつたところ良好な記録、再生特性を示した。さらに温度40℃、相対湿度90%の恒温恒湿槽に30日間入れたのち、同様の試験を行なつたところ記録、再生特性に差はなく優れた安定性を示した。又、膜面に鋭い刃物で1mm方眼の刻み目を100個つけて、これにセロテープを貼り付けて90°引き起こす剝離試験では全く剝離が起らず実用上十分な強さの膜が得られた。

## (発明の効果)

この発明によれば、真空槽内で蒸発したテルル粒子が、酸素又は混合ガスプラズマ内を通過する過程で活性化され、一部は酸化されて基板上に沈着する。このため、はく離しにくい、環境による影響を受け難い丈夫な安定したテルル又はテルル酸化物層が形成出来る。

更に本発明に従えば厚さ方向に膜組成(X)が変化したテルル又はテルル酸化物層が同一の装置内で同一の蒸発源により形成されるのでその膜内に異物が混入せず、従つて、密着性が極めて優れている。

10<sup>-5</sup> Torrとなるまで排気し、高純度酸素ガスを4×10<sup>-4</sup> Torrまで導入する。これに周波数13.56MHz、400ワットの高周波電力を印加してプラズマを発生させる。そして純度99.99%の金属テルルを450～550℃に保つて融解、蒸発させ、約4Å/sec、の蒸着速度でガラス製基板及びPMMMA製基板上に沈着させた。このとき形成された薄膜の厚さは0.05μm、膜組成はオーグエ電子分光法によりX=2、つまりTeO<sub>2</sub>膜が形成されていた。次に高周波電力を徐々に減少しながら金属テルルを融解、蒸発して成膜し、高周波電力が50ワットに達するまで続けた。次に高周波電力を徐々に増加しながら金属テルルを融解、蒸発して成膜し、高周波電力が400ワットに達するまで続けた。最表面の膜組成はX=2.0、つまりTeO<sub>2</sub>膜が形成されていた。さらに膜内部の組成は、膜中心部に近いところでのX=0の組成から基板側または最表面層におけるX=2.0の組成まで、連続的に変化しているのが確認された。

この記録媒体に対して波長830nmの半導体レ

従つて、従来安定性を欠き実用化に不適と思われていた高感度領域のテルル又はテルル低酸化物層を含む記録媒体が極めて経済的に、しかも高い安定性を備えたものとして実現出来るという顕著な効果を奏する。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に基づく光記録媒体の一例の構成図を示し、第2図は本発明を実施するイオンブレーティング装置の模式図を示す。

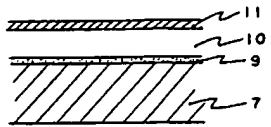
図中1は金属テルル、2は蒸発ポート、3は真空槽、4は高周波コイル、7は基板、8は基板保持具、9はテルル層、10はテルル低酸化物層および11は二酸化テルル層である。

特許出願人 株式会社 クラレ  
村山 洋一  
代理人 弁理士 本多 寛



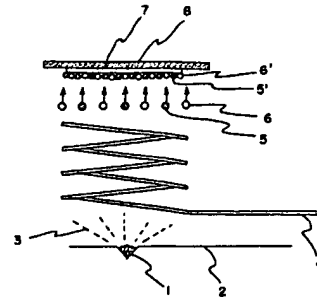
特開昭61-142541(5)

第 1 図



9 : テルル層    10 : テルル低酸化物層  
11 : ニ酸化テルル層

第 2 図



1 : 金属テルル    2 : 蒸発ポート    3 : 真空槽  
4 : 高周波コイル    7 : 基板    8 : 基板保持具